

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 59073411  
PUBLICATION DATE : 25-04-84

APPLICATION DATE : 15-10-82  
APPLICATION NUMBER : 57180007

APPLICANT : SHOWA DENKO KK;

INVENTOR : IIZUKA EIICHI;

INT.CL. : C01B 21/064 B01J 27/24

TITLE : PREPARATION OF BORON NITRIDE OF CUBIC SYSTEM

ABSTRACT : PURPOSE: To prepare boron nitride of cubic system having improved strength and shape in high yield, by blending a mixture of nitrides of  $\text{Li}_3\text{N}$ , Be, etc. with BN, calcining the blend to give a catalyst, mixing boron nitride of hexagonal system with it, treating the mixture at high temperature under high pressure.

CONSTITUTION:  $\text{Li}_3\text{N}$  is blended with X and BN (X is two or more mixtures selected from nitrides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba) in a molar ratio of (1~1.4):(1~1.4): 3, calcined in an inert atmosphere such as  $\text{N}_2$ , Ar, etc. at 700~1,200°C, cooled, solidified, and powdered to give a catalyst. 100pts.wt. boron nitrides of hexagonal system is mixed with about 5~50pts.wt. preferably about 10~30pts.wt. of the catalyst, uniformly blended, compression molded, and kept for about 5~40min in high-temperature range of about 1,300~1,600°C and in high-pressure range of about 40~60 kbar wherein boron nitride of cubic system is thermodynamically stable, to give crystal grain of boron nitride of cubic system.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59—73411

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 21/064  
B 01 J 27/24

識別記号

府内整理番号  
7508—4G  
7059—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月25日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 立方晶窒化ホウ素の製造法

⑮ 特願 昭57—180007  
⑯ 出願 昭57(1982)10月15日  
⑰ 発明者 飯塚栄一

塩尻市大門四番町9の12

⑱ 出願人 昭和電工株式会社  
東京都港区芝大門1丁目13番9  
号  
⑲ 代理人 弁理士 菊地精一

明細書

1. 発明の名称

立方晶窒化ホウ素の製造法

2. 特許請求の範囲

六方晶窒化ホウ素と触媒とを併存させた状態で立方晶窒化ホウ素が熱力学的に安定である高温、高圧領域に保持して立方晶窒化ホウ素を合成するに当り、前記触媒として  $\text{Li}_3\text{N} : X : \text{B}_2\text{N}$  をモル比で (1 ~ 1.4) : (1 ~ 1.4) : 3 で配合し、予じめ 700 ℃ ~ 1,200 ℃ の不活性雰囲気中で焼成したもの用いることを特徴とする立方晶窒化ホウ素の製造法（上記で X は  $\text{Be}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$  の夫々の窒化物から選ばれた 2 種以上の混合物）。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な触媒を使用して六方晶窒化ホウ素（以下 HBN という）から立方晶窒化ホウ素（以下 OBN という）を製造する方法に関する。

周知のように OBN はダイヤモンドに近い硬さを有し、しかも化学的安定性の点ではダイヤモンドより優れているため、研削材料（砥粒）として

の需要が増大しつつある。

上記のごとき OBN の工業的な製造方法としては、HBN の粉末と触媒粉末とを混合し、これを 4.0 ~ 6.0 kbar 程度の高圧力、1,400 ~ 1,600 ℃ 程度の高溫で処理して、HBN を OBN に変換する方法が一般的である。このような方法に使用される触媒としては、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の窒化物、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属と窒素およびホウ素からなる窒化ホウ素系 3 元化合物例えば  $\text{O}_{0.5}\text{B}_{2}\text{N}_4$  や  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  等が知られている。このような方法は、六方晶窒化ホウ素を触媒触液へ溶け込ませ、合成条件下での共晶触体への溶解度が HBN より OBN の方が小さいことを利用して OBN を析出させるものである。

ところで研削材料（砥粒）としては、機械的強度、特に破壊強度が高いことが必要であり、また強度に関連して粒子の形状が良好なこと、すなわち扁平な形状であったり鋸角状の形状であつたりせずに可及的に球形に近い形状であること、あ

特開昭59- 73411(2)

各成分が 1.0 % 以上であることが好ましい。

この加熱処理によって生成する物質の構造等は明らかではない。しかし単なる混合物ではないと考えられる。なぜならこれらの混合物を加熱処理することなく触媒に用い、 CBN を製造した場合とこの生成物を触媒とした場合とでは効果が異なるからである。

本発明者に先に X として上記窒化物の 1 種を用いるものについては特許出願したが、その後の研究により、 2 種以上の場合も同様の効果があることがわかったばかりでなく、 2 種以上の場合の方が触媒の生成温度が多少低くなることがわかった。

上記の処理において 700 ℃ 未満では加熱の効果が現われない。また 1,200 ℃ を越えると、蒸発が激しく生成物の分解が起っていると考えられる。加熱時間は 20 ~ 60 分程度あれば充分である。上記の温度範囲で混合物は発熱しながら溶解する。これらの点から混合物の加熱により何らかの化合物が生成したものと推測される。なお、前記でモル比を特定した理由は、この割合に混合加熱した

るいは表面の凹凸が少ないと要求される。しかるに前述の如く窒化物(2元化合物)や強化ホウ素系3元化合物を触媒として用いた従来の立方晶窒化ホウ素製造方法においては、必ずしも充分な機械的強度、良好な形状性を有する CBN を得ることができるとは限らないのが実情である。すなわち従来の触媒を用いた方法では、製造条件の制御等を相当に精密かつ複雑にしなければ強度改善や形状性改善がなされないのが実情である。

そこで本発明者等は CBN の強度改善、形状性改善を図る方法を確立すべく観察実験・研究を行ない、新規な触媒を開発し、これを用いることにより、收率が高く、強度、形状等の優れた CBN の製造に成功したものである。

この新規な触媒は Li<sub>2</sub>N : X : BN をモル比で(1 ~ 1.4) : (1 ~ 1.4) : 3 の割合に配合し、 N<sub>2</sub> もしくは Ar 等の不活性雰囲気下、 700 ~ 1,200 ℃ で加熱して得られるものである。上記で X は Be、 Mg、 Ca、 Sr、 Ba の夫々の窒化物から選ばれた 2 種以上の混合物である。混合割合は特に制限ないが、

場合が、触媒としてその効果が大となるからである。

混合物は不活性ガス中雰囲気下で冷却凝固させ、 150 メッシュ以下程度に粉碎し、触媒として用いる。

次に前述のようにして得られた触媒を用いて立方晶窒化ホウ素を製造する方法を説明する。

先ず六方晶窒化ホウ素の量ましくは 150 メッシュ以下の粉末 100 重量部に対し、触媒として前記生成物の量ましくは 150 メッシュ以下の粉末 5 ~ 50 重量部、量ましくは 1.0 ~ 3.0 重量部を配合し、均一に混合して圧粉成形する。あるいはまた六方晶窒化ホウ素の粉末および上述の触媒粉末を、それぞれ各別に薄い板状に圧粉成形し、これらを前述の配合比で交互に積層する。このようにして得られた混合圧粉成形体もしくは積層体に対し CBN の熱力学的安定領域、好ましくは 1,300 ~ 1,600 ℃ の高温下で 40 ~ 60 kbar の高圧を加え、 5 分 ~ 40 分保持する。斯くすれば立方晶窒化ホウ素の結晶粒が得られる。なおこれらの温度、圧

力、保持時間は従来と同様である。

上述のように高温・高圧を与える手段としては種々考えられるが、例えば第 1 図に示すような反応容器に前記混合圧粉成形体もしくは積層体を収容し、通電するとともにプレスにて加圧すれば良い。第 1 図において、容器外壁 1 は伝圧体としてのバイロフィライト 6 によって円筒状に作られ、その内側には黒鉛円筒体からなるヒーター 2 および隔壁材としてバイロフィライト 8 が配設されている。また容器の上下端にはそれぞれ通電用鋼製リング 3 および通電用鋼板 4 が配設され、その内側には強化アルミナ板 5 および伝圧体としてのバイロフィライト 6 が配設され、そしてそのバイロフィライト 6 および隔壁材としてのバイロフィライト 8 によって取曲まれる空間が反応原料を収容する収容室 7 となっている。

以下に本発明の触媒を用いて立方晶窒化ホウ素を製造した実施例および比較例を示す。

実施例 1 ~ 10

それぞれ 150 メッシュ以下に粉碎した化合物を

特開昭59- 73411(3)

第1表に示す割合で混合し、白金容器に収容してN<sub>2</sub>ガスを8 l/minの流量で流しながら電気炉にて加熱昇温させ、同表に示す条件下に保持した。反応生成物をN<sub>2</sub>ガス流中にて電気炉内で冷却し、その後N<sub>2</sub>ガス界圧気中で150メッシュ以下に粉碎した。

第 1 表

実施例 No.	配 合 比 (モル比)					温度 (℃)	時間 (分)
	Li <sub>3</sub> N	B <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Oa <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub>		
1	1.0	0.9		0.4		3	1000 60
2	1.0	0.8	0.6			3	# #
3	1.1	0.6		0.6		3	850 30
4	1.1			1.0	0.4	3	800 40
5	1.1	0.8			0.2	3	900 40
6	1.1	0.3	0.3	0.5		3	950 40
7	1.3		0.2	0.5	0.5	3	# #
8	1.2	0.4			0.4	3	900 #
9	1.1		0.3	0.4	0.4	3	850 #
10	1.0	0.2	0.2	0.4	0.3	0.2	3
						950	30

上記各実施例によって得られた150メッシュ以下の粉末と150メッシュ以下のBN粉末とを窒素界圧気中にて均一に混合し、面圧力700kg/cm<sup>2</sup>で外径20mm、長さ20mmの円柱状に成形し、第1図に示す容器内に収容し、高圧プレスにて処理し、CBNを生成させた。

なお、比較のため、実施例1に用いた各粉末(比較例1)と実施例8に用いた粉末(比較例8)を予め焼成せず、各実施例と同じモル比で単に混合したもの夫々触媒にして実施例と同じCBNの製造を行なつた。

これらの実施例及び比較例の各条件及び結果を第2表に示す。

第 2 表

	HBN/ 触媒 (重量比)	压 力 (K <sub>b</sub> )	温 度 (℃)	时 间 (分)	收 率 (%)	破 壊 强 度 (10 <sup>8</sup> kg/m <sup>2</sup> )
1	5	53	1450	10	43	4.13
2	10	56	#	#	36	4.42
実 3	10	50	1350	20	39	4.11
4	5	56	1480	40	38	4.20

施 5	10	54	1500	10	37	4.20
6	5	58	1450	10	40	4.02
例 7	5	58	1600	10	33	4.22
8	5	56	1450	60	42	4.02
9	5	57	1550	30	44	4.11
10	3	55	1450	7	40	4.22
比 1	5	53	1450	10	28	3.44
比較 例 8	5	56	1450	60	22	3.55

なお、第2表中、破壊試験は次のようにして行なつたものである。すなわちW0-00製の直径10mmの上下のシリンダの下部シリンダ上に直径100~150μmのサンプル粒を1個置き、上部のシリンダを直角モータ駆動により降下させた。そして上部シリンダが下部シリンダ上のサンプル粒に接触する位置を電気的に検出し、これに対応する上下シリンダの表面間の距離を求めてこれを粒の直径とした。さらに荷重を増して行き、粒が破壊する総荷重Wから、周知のようによつて次の(1)式

$$\sigma_1 = W / (0.32 \lambda) \quad \dots \dots (1)$$

により粒の破壊強度σ<sub>1</sub>を求めた。但し実際にはそれぞれ50サンプルについて上述のような試験を行ない、Dの平均値およびWの平均値を求め、(1)式から平均破壊強度を算出した。なお(1)式は、例えば「理化学研究所報告 Vol. 39, No. 6」(昭和38年発行)、第310頁に吉川弘之によつて明らかにされている。

また表中、收率は配合したHBN(触媒は除く)に対して生成したCBNの比である。

上記実施例及び比較例で得られたCBN粒の代表例について電子顕微鏡写真を示す。倍率は夫々100倍である。第2図は実施例1のもの、第3図は比較例1のものである。他の実施例、比較例についても同様であった。この写真からわかるように本発明によるCBNは全体として球形に近く、しかも表面に微細な凹凸が少なく滑らかな形状をしていることがわかる。

さらに本発明によればCBNの收率を上げることができる外、以下のようない効果がある。触媒組成物ははじめ焼成されているので、CBN生成の

特開昭59-73411(4)

高圧高圧処理時間が短縮でき、その分金型が高圧高圧に曝されている時間が短くなるため金型の寿命が伸びる。 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Mg}_3\text{N}_2$  等は予じめ BNと混合し、処理されているので、この間に反応が起っていると考えられ、CBN生成中にこの反応が起ることがなく、触媒中にスムーズな HBN の溶解・析出が可能となり、高品位の CBN が生成する。予じめ焼成された触媒は安定な組織が出来ると思われ、従来銀系等の霧細気泡ックス中でしか扱えなかつたものが大気中で充分安定であるため保管、取扱が極めて容易になり、CBN 製造における再現性がよくなる。

#### 参考例

前記実施例と比較例によって得られた砥粒の代表例についての研削試験を次に示す。

粒度は JIS 規格の # 120 / 140 を用い、常法にて電着砥石を製造した。砥石仕様、研削条件は以下の通り。

研削方式 湿式平面研削（トラバースカット）

砥石仕様 IAI 180<sup>D</sup> × 10<sup>T</sup> × 3<sup>X</sup> × 76.2<sup>H</sup>

粒 度 # 120 / 140

集 中 度 100

砥石周速 1500 m / 分

テーブル

送り 1.5 m / 分

クロス送り 2 mm / パス

切 込 2.0  $\mu$  / パス

研削液 シリュブルタイプ

被削材 SKH-57 ( $H_{V0} = 62$ )

結果は次の通り

#### 実施例 1 比較例 1

研削比 630 400

$$\text{研削比} = \frac{\text{被削材の研削量 (体積)}}{\text{砥石摩耗量 (体積)}}$$

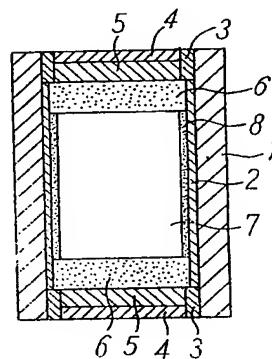
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は CBN を製造する際に使用される反応容器の一例を示す縦断面図、第2図はこの発明の実施例1によって得られた CBN 粒の顕微鏡拡大写真(100倍)、第3図は比較例1によって得ら

れた CBN 粒の顕微鏡拡大写真(100倍)である。

1 ……容器外壁、2 ……ヒーター、3 ……通電用鋼板リング、4 ……通電用鋼板、5 ……アルミニナ板、7 ……原料収容室

第1図



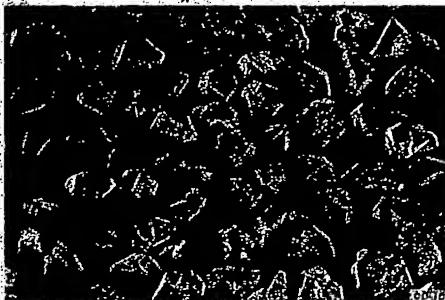
出願人 昭和電工株式会社

代理人 菊地精一

BEST AVAILABLE COPY

特開昭59- 73411(5)

第2図



第3図



高圧成形機理時間が複雑でも、セル分全型が高圧六段水槽とされてゐる時間が直ぐくをみため金属の方向が始まる。DIAK、Nipakz、各社半じめ刀と異合し、各はされているので、この間水反応が始まると考えられ、日本式生産中にこの反応が起ること少なく、磨耗やC/S-AZを日リドの陰射射出が可能となり、金属性のDIAKが生産する。子じめ焼成されか溶融は火炎を起因が出来るとと思われ、従来実業部の溶融熱ボックス中でしか出来なかつたものが大気中で充分安定であるため保管、操作が極めて容易になります。日本式生産に付ける可能性が上くなる。

#### 参考

此記実験例と比較例によって得られた結果の比較例についての別別試験表次に示す。

焼成はノンロジカルの $120/140$ を用い、窯内を常温で窯内温度を測定した。窯内温度、窯内充填量以下のように。

制御方式 窯内平均温度(トランペッカント)

九九の六四段の底盤は火本体(100倍)である。

1……窯外壁、2……ドアラー、3……窯内  
用熱抵抗リード、4……窯内用熱電、5……アメ  
ナス、6……取扱机等

特許番号58-73411(4)

底面仕様 TAL 1400×100×80×96.21  
底 面 介 160 / 140  
底 中 間 100  
底 石 列 道 1600 m / 分  
テープル  
速 度 1.0 m / 分  
タコス速度 2 m / 分×  
切 入 2.0 m / ベス  
研削度 メリュブルタイプ  
被削材 8 K H - D T ( H 20 = 4 % )  
研削は次の通り

実験例 1 比較例 1

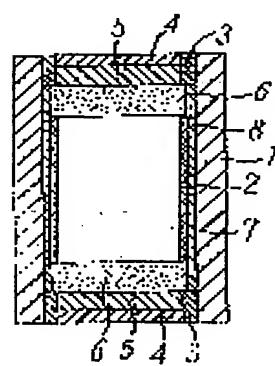
時間比 6.0 4.0

$$\text{時間比} = \frac{\text{被削材の研削度(公倍)}}{\text{既存研削度(公倍)}}$$

#### 4. 内面の簡単な説明

图1 内壁の構造を説明する簡略化された底盤形状の一部を示す試験用窯。底盤はこの焼成の実験例にて用いられてきた。窯内充填量の底盤は火本体(100倍)、窯内温度比較用上に示す機器

第1図



著者人 岩和葉正義太企  
代理人 岩和葉一

BEST AVAILABLE COPY

共兩頁第 73411(6)

第 2 圖



第 3 圖

